

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42156 A1(51) 国際特許分類: C03C 17/23, C01B 33/12,
G02B 1/11, H01L 31/04, G02B 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08791

(22) 国際出願日: 2000年12月13日 (13.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/352970
1999年12月13日 (13.12.1999) JP
特願2000/16860 2000年1月26日 (26.01.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬戸康徳 (SETO,

Yasunori) [JP/JP]. 平田昌宏 (HIRATA, Masahiro) [JP/JP]. 辻野敏文 (TSUJINO, Toshifumi) [JP/JP]. 吉武哲也 (YOSHITAKE, Tetsuya) [JP/JP]. 大谷 強 (OTANI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 池内寛幸, 外 (IKEUCHI, Hiroyuki et al.); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

一 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LOW-REFLECTION FILM AND SOLAR CELL PANEL

(54) 発明の名称: 低反射膜および太陽電池パネル

(57) Abstract: A low-reflection film which has a ratio of the reflectance at a reflection angle of 70° the reflectance at a reflection angle of 20° of 5.5 to 6.5 for a visible light having a wave length of 670 nm and contains silica particles having an average particle diameter of 40 to 500 nm and a binder comprising a metal oxide at a weight ratio of 60:40 to 95:5; a low-reflection film which has the above reflectance ratio and has internal voids, and contains silica as a main component; and a solar cell panel comprising a transparent substrate having the low-reflection film formed thereon.

(57) 要約:

本発明は、波長 670 nm の可視光について、反射角 70° の反射率 / 反射角 20° の反射率の比が 5.5 ~ 6.5 であり、平均粒径 40 ~ 500 nm のシリカ微粒子と金属酸化物のバインダーとを重量比 60 : 40 ~ 95 : 5 で含有する低反射膜、および上記反射率の比と内部孔隙とを有し、シリカを主成分とする低反射膜を提供する。また、この低反射膜を透明基体上に成形した太陽電池パネルを提供する。

WO 01/42156 A1

明 細 書

低反射膜および太陽電池パネル

技術分野

この発明は、ガラス板に代表される透明基体上に形成され、可視光から近赤外光までの透過率を上昇させる低反射膜に関する。さらには、この低反射膜を利用した太陽電池パネルに関する。

背景技術

ガラス板に代表される透明基体は、建築物や車両の窓、液晶表示基板または光電変換装置用基板などに利用されている。これらの透明基体には、可視光域において高い透過率が要求されており、その表面に反射防止膜すなわち低反射膜が形成される。たとえば、ガラス板上に2層以上の膜を積層して、光の干渉作用を利用して低反射化を実現する方法が知られている。このような方法として、たとえば特開平4-357134号公報には、透明ガラス基板の少なくとも片側表面に、ガラス面側から第1層目として屈折率 $n_1 = 1.8 \sim 1.9$ 、膜厚 $700 \sim 900 \text{ \AA}$ の薄膜層を、次いで第2層として屈折率 $n_2 = 1.4 \sim 1.5$ 、膜厚 $1100 \sim 1300 \text{ \AA}$ の薄膜層を成形することにより、前記表面に対し入射角 $50 \sim 70^\circ$ の可視光反射を $4.5 \sim 6.5\%$ 低減する車両用反射低減ガラスが記載されている。特開平9-175840号公報には、この車両用反射低減ガラスと同様の構成からなる太陽電池用ガラスが記載されている。特開平4-357135号公報には、3層膜からなる低反射膜を備えたガラスが開示されている。

また、ガラス上に成形した1層の膜で反射を低減する方法も知られている。たとえば、特開昭63-193101号公報には、ガラス体の表

- 面に SiO_2 微粒子を添加した $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R はアルキル基) を含有するアルコール溶液を塗布し、乾燥、成形した反射防止膜が開示されている。特開昭 62-17044 号公報には、まず 5~100 nm の粒径を有するコロイダルシリカにテトラエトキシシランのような金属アルコレートを
- 5 コロイダルシリカ 1 モルに対し金属アルコレート 1 モルの割合で混合し、これをアルコールなどの有機溶媒に溶解した混合液を製造する。つぎに、この混合溶液を加水分解し、さらに部分縮合させたゾル溶液を製造する。そして、このゾル溶液を光学素子表面に塗布し、熱処理することにより成形した反射防止膜が開示されている。特開平 11-292568 号公報
- 10 報には、鎖状のシリカ微粒子とそれに対し 5~30 重量%のシリカとを含有する厚さ 110~250 nm の低反射膜を備えた可視光低反射ガラスが開示されている。特開平 12-261008 号公報には、微粒子を用いたエッチング加工により、多結晶シリコン基板の表面を低反射化する方法が記載されている。
- 15 ところが、上記積層型の低反射膜は、薄膜成形工程を何度も繰り返さなければならぬことから、生産性が低かった。一方、上記単層の低反射膜は、生産性の点では優れるが、その他の特性すなわち光学特性や耐久性などが十分とはいえなかった。たとえば、特開昭 62-17044 号公報および特開昭 63-193101 号公報の反射防止膜では、反射
- 20 防止性能が不十分であった。また、特開平 11-292568 号公報の可視光低反射ガラスでは、膜強度が不十分であり、油汚れが付着した場合、乾布および湿布で拭いても汚れが取れず、反射率が上昇する問題があった。

発明の開示

- 25 この発明は、このような問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、安価で、汚れ除去性に優れ、かつ、耐摩耗性の高

い低反射膜を提供することにある。さらには、透明基体上にこの低反射膜を備え、より多くの太陽光を光電変換層に導き、かつ、光閉じ込め効果を有効に奏する太陽電池パネルを提供することにある。

このような問題を解決するために、本発明の低反射膜は、波長 670 nm の可視光について、入射角 70° における正反射率／入射角 20° における正反射率の比（以下、「R70/R20 比」という）が 5.5～6.5 であり、平均一次粒径 40～500 nm の球状シリカ微粒子および平均一次粒径 10～100 nm の鎖状凝集シリカ微粒子から選ばれる少なくとも一方のシリカ微粒子と金属酸化物のバインダーとを重量比 60：40～95：5 で含有するものである。

本発明の低反射膜は、バインダーがケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物を含むことが好ましい。

また、本発明の低反射膜は、バインダーが内部孔隙を有することが好ましい。

また、本発明の低反射膜は、球状シリカ微粒子または鎖状凝集シリカ微粒子の存在下で金属化合物を加水分解した溶液を基体表面に塗布して成形したものとしてもよい。

また、本発明の低反射膜は、入射角 12° の光に対して、波長 400～1200 nm における平均反射率が 2.5% 以下のものが好適である。

また、本発明の低反射膜は、JIS (Japanese Industrial Standard) R3221 に準じたテーバー摩耗試験において、回転ホイールを 4.9 N で 200 回転させても剥離しないものとすることもできる。

本発明の別の側面では、低反射膜は、R70/R20 比が 5.5～6.5 であり、内部孔隙を有し、シリカを主成分とする。

本発明の太陽電池パネルは、透明基板と、この透明基板上に成形され

た上記記載の低反射膜とを含むものである。

発明の実施の形態

以下、この発明の好ましい実施形態について、詳細に説明する。

この低反射膜は、 R_{70}/R_{20} 比が 5.5 ～ 6.5 という特性を示すものである。 R_{70}/R_{20} 比において、基準となる光には、光電変換材料の一つであるシリコンに吸収される波長すなわち 670 nm の可視光を代表として用いた。ここで、入射角とは入射光線が入射点で媒質境界面の法線となす角をいう。同様に、反射角も反射光線と入射点における媒質界面の法線とのなす角で定義される。また、入射角 70° における正反射率は、波長 670 nm の可視光を入射点における媒質界面の法線に対して 70° で入射し、その正反射光を測定することにより算出する。入射角 20° における正反射率も同様にして算出する。

低反射膜を備える透明基体の透過率を高めるためには、反射角（入射角）の広い範囲において、低反射膜の反射率は低い方が好ましいと考えられる。これは換言すると、低反射膜は、入射光の入射角に依存することなく、反射角の広い範囲において低い反射率を示すものほど高性能であると認識されるということである。しかしながら、本発明者らは、反射角の大きい範囲では、却って反射率が高い方が光閉じ込め効果は有効に奏されることを見出した。ここで、「光閉じ込め」とは、ある一定空間内に導いた光を、反射や散乱を繰り返させることにより、その空間内に保持する（閉じ込める）状況をいう。低反射膜の反射率が入射光の入射角に依存することなく単に低いほど好ましいのであれば、その R_{70}/R_{20} 比を問題とする意味はない。しかし、透明基体上に成形された低反射膜では、外部からの入射光のみならず、透明基体側からの光（反射散乱光）に対しても同様の光学特性を示す。これは、入射光の入射角に依存することなく低反射膜の反射率が低ければ、反射散乱光の多くが外部にその

まま放出されてしまうことを意味する。このような低反射膜を太陽電池パネルに利用した場合、外部からの太陽光の入射角が大きくても光電変換層により多くの光が導かれる点で好ましい。しかしその反面、前記反射散乱光の多くが外部に放出されてしまう点が問題である。このパラドックスについて鋭意検討した結果、本発明者らは、反射散乱光は薄膜電極や光電変換層などの薄膜の界面で反射散乱されるため、外部からの入射光よりも低反射膜に対する入射角が大きくなることを見出した。そして、反射角の大きい範囲において、低反射膜の反射率をある程度高めると、光閉じ込め効果が外部からの入射光の入射制限に勝り、光電変換効率が上昇することを確認した。すなわち、この低反射膜を備えた太陽電池パネルは、朝方と夕方の外部からの入射角が大きい時刻では、太陽光をあまり有効に光電変換層に導くことはできないが、その入射制限を差し引いても余りある光閉じ込め効果を発揮することができる。とくに、入射角の小さい範囲すなわち太陽光強度が最も強くなる南中付近では、より多くの光が光電変換層に導かれ、かつ、光閉じ込め効果が有効に発揮され、光電変換効率が一層高いものとなる。

上述の検討内容から明らかなように、入射角 70° における正反射率は、入射角が大きい範囲での代表値であり、同様に入射角 20° における正反射率は、入射角が小さい範囲での代表値である。そして、 R_{70}/R_{20} 比が $5.5 \sim 6.5$ の場合に、たとえばこの低反射膜を備える太陽電池パネルであれば、終日発電能力（一日の総発電量）が低反射膜を備えていないものよりも高くなる。

このような特性を示す低反射膜は、その構造をとくに限定されるものではないが、安価に製造できることから積層型よりも単層のものが好ましい。具体的には、平均粒径 $40 \sim 500 \text{ nm}$ の球状シリカ微粒子または平均一次粒径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の鎖状凝集シリカ微粒子と金属酸化物

からなるバインダーとを重量比 60 : 40 ~ 95 : 5 で含有するものを挙げる事ができる。適度な粒径の球状シリカ微粒子または鎖状凝集シリカ微粒子とバインダーとを適度な重量比率で含むことにより、この低反射膜は、高い一体性を示し、耐摩耗性に優れたものとなる。

- 5 この低反射膜は、その構成成分として平均粒径 40 ~ 500 nm の球状シリカ微粒子を含有するものである。球状シリカ微粒子としては、ゾルゲル法によりシリコンアルコキシドをアンモニアなどの塩基性触媒下で反応させて合成されたシリカ微粒子や、ケイ酸ソーダなどを原料としたコロイダルシリカ、気相で合成されるヒュームドシリカなどが例示される。
- 10 このような球状シリカ微粒子は、通常は単分散粒子であり、溶媒中に素早く均一に拡散するため、後述のバインダーとの均一混合攪拌が容易であり、取り扱い性が極めてよい。また、球状シリカ微粒子の製造方法は既に確立されており、粒径の揃ったものが安定して得られる。さらに、球状シリカ微粒子は、平面および鋭角部分が存在しないことから、
- 15 低反射膜の成形時に微粒子同士が衝突しても粒径が小さくなり難く、粒径の調整管理が容易である点も好ましい。球状シリカ微粒子の粒径により、得られる低反射膜の構造は大きく変化する。球状シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、膜内の微粒子間に生成する隙間の大きさが小さくなって毛管力が増し、付着した汚れが取れ難くなったり、空気中の水分や
- 20 有機物が徐々に前記空孔に入り込んで反射率が経時的に上昇する。また、バインダーの含有率に上限があるので、球状シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、比表面積の大きさからバインダーが相対的に不足して膜の強度が低下する。さらに、膜表面の凹凸が小さくなり、見かけ上の屈折率が上昇する。したがって、(1) 膜表面の汚れ除去、(2) 膜強度の維持、
- 25 (3) 見かけ上の屈折率の低下を達成するためには、球状シリカ微粒子の平均一次粒径は、40 nm 以上、さらには 50 nm 以上であることが好

ましい。一方、球状シリカ微粒子の粒径が大きすぎる場合は、微粒子と基体との接着力が低下する。また、この場合は、膜表面の凹凸が大きくなりヘイズ率が上昇するため、透過光による認識性が著しく低下する。たとえば、車両用窓ガラスなどの用途には、ヘイズ率の大きな低反射膜を用いることはできない。またこの場合は、前述の微粒子と基体との接着力の低下により強度が不足するため、常時屋外で使用する太陽電池パネルには不向きである。この点に鑑みると、球状シリカ微粒子の平均一次粒径は、500 nm 以下、さらには300 nm 以下が好ましい。したがって、球状シリカ微粒子の平均一次粒径は、40～500 nm が好ましく、さらには50～300 nm が好ましく、70～160 nm が最適である。

また、上記球状シリカ微粒子の替わりに、またはそれと共に鎖状凝集シリカ微粒子を使用してもよい。鎖状凝集シリカ微粒子は、分散液中でも鎖状凝集しているものであって、枝分かれの有無を問わない。このように鎖状凝集している場合は、シリカ微粒子の平均一次粒径は40 nm 未満でもよい。鎖状凝集シリカ微粒子は、溶液中において一粒子として振る舞うため、鎖状凝集シリカ微粒子全体で一次粒子として取り扱うべきだからである。したがって、その平均一次粒径（ d ）は、10～100 nm であればよい。鎖状凝集シリカ微粒子は、平均長さ（ L ）が60～500 nm、平均一次粒径（ d ）に対する平均長さの比（ L/d ）が3～20であることが好ましい。

以下、簡略化のため、球状シリカ微粒子と鎖状凝集シリカ微粒子とを併せて「シリカ微粒子」と称する。シリカ微粒子の平均一次粒径は、つぎの方法で計測する。透過型電子顕微鏡による1万倍～5万倍の平面的視野中に存在する一次粒子（鎖状凝集シリカ微粒子の場合は個々の一次粒子）の直径（長径および短径の平均値）を実測し、微粒子個数 $n = 1$

00を数平均して値dを算出する。なお、微粒子の粒径が10nm未満のものは、上記100個から除外する。この測定値は、コロイダルシリカなどで表示されているBET法による粒子径とは異なる。シリカ微粒子の平均一次粒径の算出式を下記(式1)に示す。

(式1)

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

- 5 シリカ微粒子の真球度は、各微粒子の長軸長さと短軸長さの比を100個平均した値で表す。また、微粒子の粒度分布を表す微粒子粒径の標準偏差は、直径から下記(式2)および(式3)により求める。なお各式においてn=100である。

(式2)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d-d_i)^2}{n-1}}$$

(式3)

$$\text{標準偏差} = (d + \sigma) / d$$

- 10 シリカ微粒子の真球度が1.0～1.2の場合は、低反射膜における微粒子の充填度が上昇し、膜の機械的強度が高くなる。また、より好ましい真球度は1.0～1.1である。さらに、粒径の揃ったシリカ微粒子を使用した方が、微粒子間の隙間を大きくできるので、膜の見かけ上の屈折率を下げ、反射率を低くできる。したがって、シリカ微粒子の粒
- 15 径の標準偏差は、1.0～1.5が好ましく、1.0～1.3がより好ましく、1.0～1.1が最適である。

なお、平均一次粒径 40～500 nm の球状シリカ微粒子を含有する微粒子分散液として、つぎの市販品を例示することができる。日産化学製の「スノーテックス O」、「スノーテックス OL」、「スノーテックス YL」または「スノーテックス ZL」、あるいは日本触媒製の「シーホスター KE-W10」、「シーホスター KE-W20」、「シーホスター KE-W30」、「シーホスター KE-W50」、「シーホスター KE-E70」または「シーホスター KE-E90」である。一方、平均一次粒径 10～100 nm の鎖状凝集シリカ微粒子を含有する微粒子分散液の例として、日産化学社製の「スノーテックス OUP」または「スノーテックス UP」が挙げられる。ちなみに、これらシリカ微粒子分散液の溶媒としては、水、アルコール類、セロソルブ類またはグリコール類などを使用できる。

シリカ微粒子の表面には、ある密度でシラノール基が存在する。そこで、基体にガラス板を用いると、ガラス板のシラノール基と微粒子のシラノール基が脱水縮合反応により接着し、ガラス板上にシリカ微粒子が強固に定着する。

バインダーは、金属酸化物からなり、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物からなることが好ましい。これらの金属酸化物は、屈折率が低いため、反射防止効果を奏し易い。また、シリカ微粒子とよく馴染み、シリカ微粒子を透明基体表面に強固に定着させることができる。

低反射膜を形成するシリカ微粒子とバインダーの重量比は、上述のように 60 : 40～95 : 5 の範囲である。バインダー重量比が 40 を越える場合は、シリカ微粒子がバインダーに埋没し、膜表面に凹凸が形成され難くなる。そのため、低反射膜の耐摩擦性が低下し、かつ、光が散乱し難くなり、反射防止効果が得られなくなる。一方、バインダーの重

量比が5未満になると、シリカ微粒子と基体および微粒子との接着力が低下し、膜の機械的強度が低下する。このような点から、反射率と膜強度とのバランスを考えれば、シリカ微粒子とバインダーの重量比は、より好ましくは75：25～90：10である。

- 5 バインダーは、シリカ微粒子の全表面を被覆することが好ましい。また、シリカ微粒子上のバインダーの被覆厚さは、1～100nmで、シリカ微粒子の平均一次粒径の2～9%であることが好ましい。

- バインダーの原料としては、金属アルコキシドを加水分解した溶液が好ましい。また、この加水分解溶液は、その製造段階において、シリカ
10 微粒子を存在させて加水分解することが好ましい。これによりシリカ微粒子の表面に金属イオンが付着し易くなり、シリカ微粒子とバインダーの接着力が高くなる。

- これらの金属アルコキシドとしては、シリコンテトラアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド、チタンテトラアルコキシドおよびジル
15 コニウムテトラアルコキシドが例示される。また、アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシドおよびブトキシドが好ましい。なお、バインダーの重量比が比較的高い低反射膜では、バインダーの屈折率が膜の反射率に影響を与えることになるので、屈折率の小さいシリコンアルコキシド、とくにシリコンテトラアルコキシドまたはその
20 オリゴマーが好ましい。また、これら金属アルコキシドを混合して使用してもよい。金属アルコキシド以外でも、加水分解により $M(OH)_n$ の反応生成物が得られるものであれば、使用することができる。たとえば、金属のハロゲン化物、あるいはイソシアネート基、アシルオキシ基またはアミノキシ基などを有する金属化合物が挙げられる。また、シリコン
25 アルコキシドの一種である $R1_nM(OR2)_{4-n}$ で表される化合物（Mはケイ素金属原子、R1はアルキル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基

またはメタクリロキシ基など有機官能基、R2 は主としてアルキル基、アシル基またはアミノ基、n は 1 ~ 3 の整数) もバインダーの原料として使用できる。なお、 $R1_nM(OR2)_{4-n}$ で表される化合物を用いると、低反射膜の成形後に有機残基が残る。そのため、これらをバインダー原料として多量に使用すると、有機残基部がナノメートル程度の微細孔を形成して、膜表面の毛管力が増し、汚れが除去し難くなったり、あるいは汚れや水などが微細孔に入り込み反射率が経時劣化するなどの問題が生じる。そこで、前記 $R1_nM(OR2)_{4-n}$ で表される化合物の含有率は、バインダー総量に対して金属酸化物に換算して 50 重量% 以下であることが好ましい。

また、バインダーは、内部孔隙を有することが好ましい。内部孔隙が存在すると、バインダーの見かけ上の屈折率が低くなり、これに伴い低反射膜の反射率も低下する。バインダーの内部孔隙率は、50 体積% 以下である必要があり、20 体積% 以下が好ましく、10 体積% 以下が好適である。50 体積% を越える場合は、バインダー層の強度が低下し、耐摩耗性が不足し易くなる。一方、低反射膜の見かけ上の屈折率を低下させるためには、この内部孔隙率は、5 体積% 以上であることが好ましい。

バインダーの内部孔隙率は、走査型電離顕微鏡 (SEM) を用いて撮影した写真に基づいて判定する。具体的には、つぎの通りである。測定サンプルの任意の破断面を 5 万倍で撮影する。この写真について、孔隙が最も鮮明に写っているバインダー部分に枠を設け、その枠内にある孔隙の面積をスケールを用いて計測する。このような測定を 10 箇所以上について行う。なお、一の SEM 写真上に 10 箇所以上の測定箇所を見い出せない場合は、同一のサンプルを撮影したものであれば、異なる SEM 写真を用いてもよい。そして、測定した全ての孔隙の面積を枠 (バ

インダーのみ)の全面積で割り、孔隙率を算出する。

すなわち、

バインダーの内部孔隙率 =

全孔隙の面積 / 全枠の面積(微粒子を除く、バインダーのみ)

5 である。

また、バインダー以外でもあっても低反射膜内に孔隙が存在すれば、その見かけ上の屈折率が低下し、これに伴い反射率も低下する。このような構成としては、シリカ微粒子同士の隙間がバインダーで埋め尽くされなかった状態が該当する。ただし、このような隙間が多くなると、膜
10 の強度が著しく低下することから、低反射膜中における前記隙間の占有率は一定範囲に限られる。具体的には、透明基体の表面と、膜表面で最も高い凸部頂点を含む基体に平行な面とにより挟まれた領域において、前記隙間の占有率が15～40体積%であることが好ましい。なお、この占有率には、上記バインダーの内部孔隙が含まれる。

15 この低反射膜を法線方向から観察すると、平均一次粒径40～500 nmの球状シリカ微粒子であれば、 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の正方形の面積中に30～3000個観察される。とくに、100～1000個が好適である。

低反射膜は、その厚さをとくに限定されるものではないが、300 nm以下が好ましい。また、膜の屈折率を n 、膜厚を d とした場合、つぎの
20 条件を満たす波長 λ で、反射率が最も低くなる。

$$n \cdot d = \lambda / 4$$

($n \cdot d$: 光学厚さ、 λ : 最低反射率を示す波長)

なお、シリカ微粒子が単層で基体表面上に配列する場合、低反射膜の厚さは、シリカ微粒子の平均一次粒径とほぼ同程度となる。

25 低反射膜の厚さは、つぎの方法で測定することができる。SEMにて、5万倍に拡大して膜の横断面を写真撮影する。この写真の10 cm(実質

2 μm) の長さを任意に取り、膜の最も大きい凸部から順に 12カ所を選び、最も大きい方から数えて 3番目から 12番目までの 10カ所の凸部の基体表面からの高さの平均値を平均厚さとする。もし、使用する微粒子径が大きいか、微粒子がまばらに存在するために 12カ所の凸部を選ばないときは、SEMの倍率を 5万倍より順次小さくして、12カ所の凸部を選ぶようにして上記方法で平均厚さを求める。ちなみに、この平均厚さすなわち物理厚さが 80 ~ 140 nm のときに、低反射膜の可視光反射率が最も低くなる。この物理厚さを光学厚さ ($n \cdot d$) に変換すると、少し厚くなり 90 ~ 180 nm となる。なお、反射率を小さくすべき領域として、可視光 (400 ~ 780 nm) および赤外光 (780 nm ~ 1.5 μm) を考えると、低反射膜の平均光学厚さは 90 ~ 350 nm であることが好ましい。これは、物理厚さ d に換算すると、80 ~ 300 nm である。

このような構造の低反射膜は、表面にシリカ微粒子に由来する凹凸が形成されていることから、耐摩耗性が極めて高い。これは、低反射膜に摩擦力を加えても、凸部が選択的に削られるだけで済み、低反射膜が残存できるからである。この耐摩耗性は、JIS R3221で規定されるテーバー摩耗試験で、CS-10Fの回転ホイールを使用し、4.9 N (500 g 荷重) で 1000 回転させた後の膜の残存の有無およびヘイズ率を測定した結果から判定する。

また、この低反射膜は、入射角 12° の光に対して、基体 (たとえば、ガラス板) の裏面からの反射を除き、波長 400 ~ 1200 nm における平均反射率が 2.5 % 以下になる。これに対し、低反射膜を備えていないソーダ石灰ケイ酸塩ガラス組成のフロートガラスは、平均反射率が 4.4 % である。この低反射膜は、比較的広い波長域において高い透過率を示すことから、太陽電池パネルに利用されれば、より多くの光を光

電変換層に導くことができる。

低反射膜の成形方法は、とくに限定されるものではないが、シリカ微粒子とバインダーの原料との混合溶液を製造し、これを基体上に塗布あるいは噴霧して、加熱焼成する方法が好ましい。

- 5 上記混合溶液は、シリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を混合攪拌し、加熱することにより加水分解させて製造する。加水分解の触媒としては、酸触媒が最も有効であり、塩酸や硝酸などの鉱酸や酢酸などが好ましい。また、塩基性触媒を使用することもできる。混合溶液中における触媒の含有率は、バインダーとなる金属化合物に対してモル比で0.001～4であることが好ましい。
- 10 また、水の含有率は、金属化合物に対してモル比で0.1～100が好ましい。このモル比が0.1より小さい場合は、金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、一方100より大きいと、混合溶液の安定性が低下する。
- 15 なお、前記金属化合物としてクロロ基含有化合物を用いる場合には、水や触媒の添加は本質的に不要である。付加的に水や酸を添加しなくても、溶媒中に含まれていた水分や雰囲気中の水分などにより加水分解が進行するからである。また、この加水分解に伴って液中に塩酸が遊離し、さらに加水分解が促進される。
- 20 上記溶媒は、実質的に上記金属化合物を溶解できるものであれば、とくに限定されるものではない。たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピルセロソルブ類などのセロソルブ類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコ
- 25 ール類を使用することができる。混合溶液中における金属化合物の濃度が高すぎる場合は、シリカ微粒子の濃度にも関係するが、低反射膜の厚

- さ制御が困難になるため、その濃度は20重量%以下が好ましく、1～20重量%が好適である。そして、混合溶液中におけるシリカ微粒子と上記金属化合物（金属酸化物に換算）の濃度は、重量比で60：40～95：5が好ましい。ちなみに、混合溶液の好ましい配合比を下記（表1）に例示する。

表 1

金属化合物（金属酸化物換算）	100重量部
シリカ微粒子	150～1900重量部
水	50～10000重量部
酸触媒	0.01～200重量部
溶媒	1000～500000重量部

- この混合溶液を基体に塗布する方法は、とくに限定されるものではなく、公知の方法を利用することができる。たとえば、スピンコーター、ロールコーター、スプレーコーターもしくはカーテンコーターなどの方法、浸漬引き上げ法（ディップコーティング法）または流し塗り法（フローコーティング法）などの方法、あるいはスクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法が挙げられる。基体の種類によっては、上記混合溶液をはじくなど均一に塗布できない場合があるが、この場合は基体表面の洗浄や表面改質を行えばよい。洗浄や表面改質の方法としては、アルコール、アセトンもしくはヘキサンなどの有機溶媒による脱脂洗浄、アルカリや酸による洗浄、研磨剤により表面を研磨する方法、超音波洗浄、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理またはプラズマ処理などが挙げられる。

混合溶液を塗布された基体を加熱処理することにより、シリカ微粒子、バインダーおよび基体の接着性が高まる。処理温度は、最高到達温度で

200℃以上、さらには400℃以上が好ましく、600℃以上が好適である。200℃以上に加熱することにより、混合溶液が確実にゲル化し、接着力が生じる。さらに、400℃以上では、膜に残存した有機成分がほぼ完全に燃焼して消失する。600℃以上では、残存した未反応のシラノール基や金属化合物の加水分解物の加水分解基の縮合反応がほぼ完了し、膜が緻密化し、膜強度が向上する。加熱時間は5秒から5時間が好ましく、30秒～1時間がより好ましい。一方、基体の耐熱性や経済性を考慮すると、800℃以下が現実的である。

また、R70/R20比が5.5～6.5を示すシリカ微粒子を含まない低反射膜を製造することもできる。この低反射膜は、耐摩耗性については上記シリカ微粒子を含有するものより劣るが、光閉じ込め効果についてはそれと同等程度の機能を発揮する。具体的構成は、シリカ(SiO_2)を主成分とし、内部に孔隙を有する薄膜である。その製造方法は、とくに限定されるものではないが、たとえば加水分解可能なシリコン化合物と高分子重合体微粒子との混合溶液を作製し、これに水、触媒、溶媒を加えさらに混合攪拌する。この混合溶液を、透明基体に塗布し、透明基体ごと熱処理し、低反射膜を成形する方法である。

シリカ微粒子を含まない低反射膜に使用するシリコン化合物としては、シリコンアルコキシド、とくにシリコンテトラアルコキシドまたはそのオリゴマーが好ましい。また、これらシリコンアルコキシドを混合して使用してもよい。シリコンアルコキシド以外でも、加水分解により $\text{Si}(\text{OH})_4$ の反応生成物が得られるものであれば、使用することができる。たとえば、ハロゲン化物、あるいはイソシアネート基、アシルオキシ基またはアミノキシ基などを有するシリコン化合物が挙げられる。また、シリコンアルコキシドの一種である $\text{R}_1\text{M}(\text{OR}_2)_{4-n}$ で表される化合物も使用できる。上記高分子重合体としては、ポリメタクリル酸メチル微

粒子が好適である。その分散液として、日本触媒製「エポスターMX」を使用することができる。その他原料としての水、触媒および溶媒については、上記シリカ微粒子を含有する低反射膜に使用したものを流用できる。

- 5 シリカ微粒子を含まない低反射膜は、シリカを主成分とする薄膜（以下、「シリカ薄膜」という）の内部に孔隙が存在することにより、その見かけ上の屈折率が低下し、これに伴い反射率も低下する。シリカ薄膜の内部孔隙の成形方法は、とくに限定されるものではない。たとえば、上記高分子重合体を使用する場合は、透明基体を加熱することにより高分子重合体が気化し、その部分が空孔となり内部孔隙が形成される。この内部孔隙の占有率は、低反射膜の強度を勘案して、透明基体表面と、膜表面で最も高い凸部頂点を含む基体に平行な面とにより挟まれた領域において、15～40体積％であることが好ましい。
- 10

- これらの低反射膜は、透明基体の片面または両面に形成される。透明基体の両面が空気のような屈折率が1に近い媒体に接して使用される場合は、この膜を基板の両面に成形することにより、高い反射防止効果が得られる。
- 15

- 低反射膜を備える透明基体は、その種類をとくに限定されるものではない。たとえば、屈折率が1.47～1.53の透明ガラス、具体的にはソーダ石灰ケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸塩ガラスまたはアルミノケイ酸塩ガラスなどが挙げられる。また、透明基体は、可視光透過率が85%以上、さらには90%以上のものが好ましい。
- 20

- なお、太陽電池パネルとは、太陽光を受け、光電変換により電気エネルギーを取り出すことのできる素子または装置をいう。現在太陽電池パネルには、光電変換層にアモルファスシリコンを使用したもの（以下、「薄膜型」という）と、光電変換層に結晶性シリコンを使用したもの（以
- 25

- 下、「結晶型」という)とが一般的に利用されている。この低反射膜は、薄膜型および結晶型のどちらにも利用可能である。たとえば、薄膜型に利用される場合は、ガラス板などの透明基体の一面に成形され、その対向面には透明導電薄膜、アモルファスシリコンからなる光電変換層およびアルミニウムもしくは銀からなる裏面電極が形成される。また、結晶型に利用される場合は、光電変換素子の表面を覆うカバーガラス上に形成される。太陽電池パネルの製造方法は、とくに限定されるものではなく、低反射膜を上述の手段により成形すれば、その他の構成部は公知の手段により製造することができる。

10 実施例

以下、実施例により、この発明をさらに具体的に説明する。ただし、これらに限定するものではない。

各実施例および比較例で製造した混合溶液および低反射膜の物性を、つぎの方法で測定した。

15 (平均反射率)

J I S Z 8 7 2 0 に規定の標準光 A を低反射膜面側から入射角 12° で入射し、反射率を J I S R 3 1 0 6 に準じて測定し、平均化した。

(R70/R20 比)

- 20 入射光には、上記標準光 A を光学フィルターを用いてピーク中心 670 nm ($620\text{ nm} \sim 720\text{ nm}$) に調整したものを使用した。この入射光を入射角 70° および 20° で低反射膜に入射して、それぞれの正反射を測定し、R70/R20 比を算出した。

(ヘイズ率)

- 25 積分球式光線透過率測定装置 (スガ試験機 (株) 製 HGM-2DP C 光源) を用いて、J I S K 7 1 0 5-1981 (プラスチックの光学特

性試験法)に記載されている曇価測定法により測定した。

(テーパー摩耗)

J I S R 3 2 2 1の規定に準じて、C S - 1 0 Fの回転ホイールを使用し、4. 9 N (5 0 0 g 荷重)で2 0 0回転後の膜の状態を調べた。

- 5 膜が全面に残っている場合は○、部分的に残っているものを△、全く膜がない場合を×とした。

(内部孔隙率)

- 10 S E Mを用いて撮影した写真に基づいて判定する。具体的には、つぎの通りである。測定サンプルの任意の破断面を5 0, 0 0 0倍で撮影する。この写真について、孔隙が最も鮮明に写っている部分に枠を設け、その枠内にあるバインダーおよびシリカ微粒子間の隙間の面積をスケールを用いて計測する。このような測定を1 0箇所以上について行う。測定した全ての内部孔隙の面積を枠の全面積で割り、内部孔隙率を算出する。

- 15 (汚れ除去性)

低反射膜に親指を押しつけて指紋を付け、呼気をかけてティッシュペーパーで拭く。再び呼気をかけて指紋の残存状況を観察し、また指紋付け・ティッシュペーパーで拭き取る。この作業前後で反射率が変化しているかを下記の基準で判定する。

- 20 判定 ○：指紋が見えず、反射率も変化無し

△：指紋形状は見えるが、反射率は変化無し

×：指紋形状が見え、反射率も変化あり

[実施例1]

- 25 球状シリカ微粒子分散液(平均一次粒径1 2 0 nm 固形分1 5 % 日本触媒製「シーホスターK E - W 1 0」) 5 6. 7 gを撹拌しながら、それにエチルセロソルブ3 7. 1 g、濃塩酸1 gおよびテトラエトキシシ

ラン 5. 2 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させた。このゾル 3 g にヘキシレングリコール 4 g およびエチルセロソルブ 3 g を加えて希釈し、固形分 3 % の混合溶液を作製した。

ソーダ石灰ケイ酸塩ガラス組成からなる厚さ 3.4 mm のフロートガラス基板（屈折率 1.4 可視光線透過率 $Y_a = 81.3\%$ 全光線透過率 81.1 % 日射透過率 $T_g = 60.8\%$ 、紫外線透過率 $T_{uv(iso)} = 26.9\%$ 可視光反射率 = 7.4 % Hunter 表色系の透過色 $L = 90.7$, $a = -4.5$, $b = 0.8$ 反射色 $L = 27.3$, $a = -1.3$, $b = -0.4$ ）の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630 °C の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 140 nm の低反射膜を成形した。

この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 2）および（表 3）に示す。

[実施例 2]

鎖状凝集シリカ微粒子分散液（平均一次粒径 25 nm 固形分 15 % 日本触媒製「スノーテックス OUP」）46.7 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 41.9 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン 10.4 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させた。このゾル 3.5 g にヘキシレングリコール 4 g、エチルセロソルブ 2.5 g を加えて希釈し、固形分 3.5 % の混合溶液を作製した。

実施例 1 と同様のフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630 °C の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 200 nm の低反射膜を成形した。

この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 2）および（表 3）に示す。

[実施例 3]

球状シリカ微粒子分散液（平均一次粒径 120 nm 固形分 15 % 日本触媒製「KE-W10」）46.7 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 41.9 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン 10.4 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させた。このゾル 3.5 g にプロピレンレングリコール 4 g、エチルセロソルブ 2.5 g を加えて希釈し、固形分 3.5 % の混合溶液を作製した。

実施例 1 と同様のフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630 °C の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 145 nm の低反射膜を成形した。

10 この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 2）および（表 3）に示す。

〔実施例 4〕

ポリメタクリル酸メチル微粒子分散液（平均一次粒径 90 nm 固形分 10 % 日本触媒製「エポスター MX」）9 g を攪拌しながらプロピレングリコール 71.3 g、1 N 塩酸 12.4 g、テトラエトキシシラン 7.3 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させ、混合溶液を作製した。

実施例 1 と同様のフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630 °C の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 188 nm の低反射膜を成形した。この低反射膜は、混合溶液の加熱焼成過程において、前記ポリメタクリル酸メチル微粒子が完全に気化し、その部分が内部孔隙となったシリカ微粒子を含有しない低反射膜である。

この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 2）および（表 3）に示す。

〔比較例 1〕

実施例 1 と同種のフロートガラス基板について、上記方法によりその物性を測定した。その結果を下記（表 2）に示す。すなわち、この比較例は、低反射膜を備えていない透明基体の物性を調べたものである。

〔比較例 2〕

- 5 実施例 1 と同種のフロートガラス基板の片面に電子ビーム蒸着装置を用いて平均膜厚 110 nm のフッ化マグネシウム (MgF_2) 薄膜を成形した。この薄膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 2）に示す。

〔比較例 3〕

- 10 テトラメトキシシラン 15.2 g にエタノール 46.0 g および 3 mol/L の塩酸 7.2 g を添加し、12 時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解させた。このテトラメトキシシラン加水分解物に球状シリカ微粒子分散液（平均一次粒径 30 nm 固形分 20 % 日産化学製「スノーテックス-O」）15.0 g を添加して混合溶液を作製した。

- 15 実施例 1 と同種のフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630 °C の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 110 nm の低反射膜を成形した。

この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その結果を下記（表 3）に示す。

- 20 〔比較例 4〕

- 球状シリカ微粒子分散液（平均一次粒径 120 nm 固形分 15 % 日本触媒製「KE-W10」）22.0 g を攪拌しながら、それにエチルセロソルブ 53.9 g、濃塩酸 1 g、テトラエトキシシラン 23.1 g を順次添加し、120 分間攪拌した後、12 時間静置して反応させた。このゾル 3 g にヘキシレングリコール 4 g、エチルセロソルブ 3 g を加えて希釈し、固形分 3 % の混合溶液を作製した。
- 25

実施例 1 と同種のフロードガラス基板の片面にスピンコーティングにより上記混合溶液を塗布し、これを最高到達温度 630℃ の電気炉に 2 分間入れ、平均膜厚 120 nm の低反射膜を成形した。

この低反射膜について、上記方法により、その物性を測定した。その
5 結果を下記（表 3）に示す。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
平均膜厚(nm)	140	200	145	188	—	110
平均反射率(%)	1.8	1.4	2.2	2.2	4.4	2.5
ハイズ率(%)	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
R70/R20 比	6.4	5.8	5.6	5.6	3.9	5.2
内部孔隙率(%)	30	27	20	35	—	5

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4
平均一次粒径(nm)	120	25	120	30	120
ハインダ-量(%)	15	30	30	67	67
微粒子量(%)	85	70	70	33	33
平均膜厚(nm)	140	200	145	110	120
微粒子存在下加水分解	有	有	有	無	有
平均反射率(%)	1.8	1.4	2.2	3.3	3.4
ハイズ率(%)	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1
テ-ハ-摩耗	○	○	○	○	○
汚れ除去性	○	○	○	△	△

また、実施例 1 および実施例 4、比較例 1 および比較例 2 の製造物について、それぞれ短絡電流を測定した。短絡電流は太陽電池の性能を示す一つの値であり、この値が大きいほど、太陽電池の光電変換効率が高くなることが知られている。上記各製造物について、太陽光を入射角 2

0°で入射させた場合の短絡電流は、比較例1のガラス基板の短絡電流値を1とする相対値を示すと、実施例1および実施例4の製造物がともに1.03、比較例2の製造物が1.01であった。このことから、低反射膜のR70/R20比が5.5～6.5から外れると、太陽電池パネルの性能が低下することが判る。

以上のように、本発明によれば、R70/R20比が5.5～6.5であり、適当な平均一次粒径のシリカ微粒子と金属酸化物のバインダーとが適当な比率で含有されるので、光閉じ込め効果が有効に奏され、また高い耐摩耗性が呈される。

10 また、バインダーを適当な種類の金属酸化物から構成すれば、反射防止効果が有効に奏され、また低反射膜の一体性が高まる。

また、バインダーが内部孔隙を有すれば、バインダーの屈折率が低下し、これにより低反射膜の反射率を低下させることができる。

15 また、シリカ微粒子の存在下で金属化合物を加水分解した溶液を使用すれば、シリカ微粒子を透明基体に強固に定着させることができる。

また、入射角12°の光に対して、波長400～1200nmにおける平均反射率が2.5%以下でとすれば、より多くの光量を透明基体に導くことができる。

20 また、テーバー摩耗試験を行っても剥離しない耐摩耗性の極めて高い低反射膜を得ることもできる。

本発明によれば、R70/R20比が5.5～6.5であり、内部孔隙を有し、シリカを主成分とする低反射膜として、光閉じ込め効果を確実に得ることもできる。

25 また、上記低反射膜を透明基板上に成形することにより、終日発電能力を低反射膜を備えていないものより高くすることができる。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸れない限り、他の具体的

な形態を含みうる。この明細書に開示されている形態は、すべての点で、説明であって限定的なものではなく、本発明の範囲は上記説明ではなく付随する請求の範囲により示されており、請求の範囲に記載の発明と均等の範囲にある変更すべてもここに包含するものとする。

請求の範囲

1. 波長 670 nm の可視光について、入射角 70° における正反射率／入射角 20° おける正反射率の比が 5.5 ～ 6.5 であり、
- 5 平均一次粒径 40 ～ 500 nm の球状シリカ微粒子および平均一次粒径 10 ～ 100 nm の鎖状凝集シリカ微粒子から選ばれる少なくとも一方のシリカ微粒子と金属酸化物のバインダーとを重量比 60 : 40 ～ 95 : 5 で含有する低反射膜。
- 10 2. 上記バインダーは、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物を含む請求項 1 に記載の低反射膜。
- 15 3. 上記バインダーは、内部孔隙を有する請求項 1 または 2 に記載の低反射膜。
- 20 4. 上記球状シリカ微粒子または鎖状凝集シリカ微粒子の存在下で金属化合物を加水分解した溶液を基体表面に塗布して成形した請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の低反射膜。
5. 入射角 12° の光に対して、波長 400 ～ 1200 nm における平均反射率が 2.5 % 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の低反射膜。
- 25 6. J I S R 3 2 2 1 に準じたテーバー摩耗試験において、回転ホイールを 4.9 N で 200 回転させても剥離しない請求項 1 ～ 5 のいずれか

1 項に記載の低反射膜。

7. 波長 670 nm の可視光について、反射角 70° の反射率／反射角 20° の反射率の比が 5.5 ～ 6.5 であり、

5 内部孔隙を有し、シリカを主成分とする低反射膜。

8. 透明基板と、この透明基板上に成形された請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の低反射膜とを含む太陽電池パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C17/23, C01B33/12, G02B1/11, H01L31/04,
G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C03C17/23, C01B33/12, G02B1/11, H01L31/04,
G02B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-326903, A (Sharp Corporation), 08 December, 1998 (08.12.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP, 11-292568, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 26 October, 1999 (26.10.99), Full text & EP, 974560, A1 & WO, 99/29635, A1	1-8
Y	JP, 56-60068, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 23 May, 1981 (23.05.81), Full text; all drawings (Family: none)	8
Y	JP, 59-155181, A (Tokyo Denshi Kagaku K.K.), 04 September, 1984 (04.09.84), Full text (Family: none)	8
PY	JP, 2000-256040, A (Nippon Sheet Glass Company, Limited), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text (Family: none)	1-8
A	JP, 11-326601, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2001 (27.03.01)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2001 (03.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	26 November, 1999 (26.11.99), Full text; all drawings (Family: none)	
Y	JP, 11-6902, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Full text; all drawings & EP, 1022587, A1 Full text; all drawings & WO, 98/45734, A1 & AU, 9865231, A	1-8
Y	JP, 7-92305, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP, 8-122501, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 May, 1996 (17.05.96), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP, 4-282539, A (Hitachi, Ltd.), 07 October, 1992 (07.10.92), Full text (Family: none)	1-8
X	JP, 63-193101, A (Hitachi, Ltd.),	1-7
Y	10 August, 1988 (10.08.88), Full text; all drawings (Family: none)	8
X	JP, 1-298301, A (Hitachi, Ltd.),	1-7
Y	01 December, 1989 (01.12.89), Full text; all drawings (Family: none)	8
Y	JP, 7-48527, A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), Full text (Family: none)	1-8
X	JP, 62-17044, A (Hoya Corporation),	1-7
Y	26 January, 1987 (26.01.87), Full text; all drawings (Family: none)	8
X	US, 5665422, A (Hitachi Ltd.),	1-7
Y	09 September, 1997 (09.09.97), Full text; all drawings & JP, 5-320387, A Full text; all drawings & US, 5707685, A & KR, 9711050, A	8
X	JP, 6-299091, A (ASAHI OPTICAL Co., Ltd.),	1-7
Y	25 October, 1994 (25.10.94), Full text (Family: none)	8
Y	JP, 9-249411, A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 22 September, 1997 (22.09.97), Full text (Family: none)	1-8
Y	JP, 9-263716, A (Mitsubishi Materials Corporation), 07 October, 1997 (07.10.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP, 10-133002, A (Canon Inc.), 22 May, 1998 (22.05.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US, 2601123, A (American Optical Company), 17 June, 1952 (17.06.52), Full text; all drawings (Family: none)	1-7 8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08791

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C17/23, C01B33/12, G02B1/11, H01L31/04,
G02B1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C17/23, C01B33/12, G02B1/11, H01L31/04,
G02B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-326903, A (シャープ株式会社) 8. 12月. 1998 (08. 12. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 11-292568, A, (日本板硝子株式会社) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99) 全文 & EP, 974560, A1 & WO, 99/29635, A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 03. 01

国際調査報告の発送日

03.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明 印

2V

9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 56-60068, A (東京芝浦電気株式会社) 23. 5月. 1981 (23. 05. 81) 全文、全図 (ファミリーなし)	8
Y	J P, 59-155181, A (東京電子化学株式会社) 4. 9月. 1984 (04. 09. 84) 全文 (ファミリーなし)	8
P Y	J P, 2000-256040, A (日本板硝子株式会社) 19. 9月. 2000 (19. 09. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 11-326601, A (富士写真フイルム株式会社) 26. 11月. 1999 (26. 11. 99) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 11-6902, A (富士写真フイルム株式会社) 12. 1月. 1999 (12. 01. 99) 全文、全図 &EP, 1022587, A1, 全文、全図 &WO, 98/45734, A1 &AU, 9865231, A	1-8
Y	J P, 7-92305, A (大日本印刷株式会社) 7. 4月. 1995 (07. 04. 95) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 8-122501, A (日産化学工業株式会社) 17. 5月. 1996 (17. 05. 96) 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P, 4-282539, A (株式会社日立製作所) 7. 10月. 1992 (07. 10. 92) 全文 (ファミリーなし)	1-8
X Y	J P, 63-193101, A (株式会社日立製作所) 10. 8月. 1988 (10. 08. 88) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	J P, 1-298301, A (株式会社日立製作所) 1. 12月. 1989 (01. 12. 89) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7 8
Y	J P, 7-48527, A (住友大阪セメント株式会社) 21. 2月. 1995 (21. 02. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 62-17044, A (ホーヤ株式会社) 26. 1月. 1987 (26. 01. 87) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	US, 5665422, A (Hitachi Ltd.) 9. 9月. 1997 (09. 09. 97) 全文、全図 & JP, 5-320387, A, 全文、全図 & US, 5707685, A & KR, 9711050, A	1-7 8
X Y	JP, 6-299091, A (旭光学工業株式会社) 25. 10月. 1994 (25. 10. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-7 8
Y	JP, 9-249411, A (住友大阪セメント株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 9-263716, A (三菱マテリアル株式会社) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, 10-133002, A (キャノン株式会社) 22. 5月. 1998 (22. 05. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
X Y	US, 2601123, A (American Optical Company) 17. 6月. 1952 (17. 06. 52) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7 8